

Exercice 2 : Les Chalcogènes – Lewis et Géométrie (14 points)

Un atome X possède sur sa configuration électronique de valence, 2 électrons célibataires, et 2 doublets d'électron.

1. Sachant que son nombre quantique principal est 4, quel est son numéro atomique. De quel élément s'agit-il ?
2. Donner sa configuration électronique.
3. Distinguer les électrons de cœur des électrons de valence.
4. Cet atome X peut former un composé XO_4^{2-} . Donner sa géométrie selon VSEPR.

L'atome de soufre est un élément très courant du tableau périodique pouvant former un grand nombre de composés différents.

5. Quelles sont les nombres d'oxydation maximal et minimal possibles pour cet atome ? Justifier.
6. L'atome S en position centrale peut conduire aux molécules suivantes : SO_3 , SO_2F_2 , SOF_4 , SF_6 et NSF. Représenter ces molécules selon Lewis (pas de liaison O-O ou F-O) et donner leur géométrie selon la VSEPR.
 - a. SO_3
 - b. SO_2F_2

c. SOF_4

d. SF_6

e. NSF

7. Donner l'écriture de Lewis de l'ion HSO_4^- . Quel est le nombre d'oxydation de S ?

8. Donner l'écriture de Lewis de l'ion HSO_3^- (H étant lié à un des oxygènes). Quel est sa géométrie selon VSEPR ?

9. Donner l'écriture de Lewis de l'ion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (un soufre en position centrale, l'autre en position terminale). Quel est sa géométrie selon VSEPR ?

10. Ecrire une forme mésomère de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ainsi que son hybride de résonance.

11. Ecrire la formule de Lewis de la molécule SCl_4 . Donner la géométrie selon VSEPR. Justifier pourquoi la géométrie n'est pas parfaite.
12. Les molécules SeI_4 , SeBr_4 , SeCl_4 et SeF_4 ont respectivement une géométrie et des angles X-Se-X (X = I, Br, Cl et F), de plus en plus déformés.
- Donner la Géométrie selon VSEPR de ces molécules.
 - Justifier l'évolution de cette déformation.
 - Ces molécules présentent-elles un moment dipolaire ? si oui représenter la molécule avec les moments dipolaires locaux.

Exercice 3 : Diagramme OM - monoxyde de soufre (12 points)

- Ecrire les configurations électroniques de l'oxygène (O) et du soufre (S). Distinguer les électrons de cœur des électrons de valence.
- Donner la définition d'un recouvrement constructif et d'un recouvrement destructif, représenter les de façon schématique.

3. On peut former trois types d'orbitales moléculaires, quelles sont-elles ?

Sachant que les orbitales de valences de l'oxygène ont pour énergie -562 eV (1s), -34 eV (2s) et -17 eV (2p) et celles du soufre ont pour énergie -2503 eV (1s), -245 eV (2s), -182 eV (2p), -28 eV (3s) et -12 eV (3p).

4. Donner les trois "règles" à suivre pour déterminer les interactions à étudier pour la construction d'un diagramme d'orbitales moléculaires.

5. Quelles sont les interactions d'orbitales atomiques à prendre en compte pour tracer le diagramme d'orbitales moléculaires de SO ? Justifier.

6. Tracer ce diagramme. Indiquer pour chaque orbitale moléculaire leur nature (en rapport avec question 3).

7. Calculer l'indice de liaison de SO. Représenter la molécule SO selon l'écriture de Lewis, conclure.

8. Quelle information apporte le diagramme quant aux propriétés de SO du point de vue réactivité et magnétisme ?

9. La liaison S-O est-elle polaire ? Justifier avec et sans diagramme des OM.

10. La liaison S-O vaut 1.46 Å et le moment dipolaire mesuré est de 1.55 D, rappeler la formule pour calculer le pourcentage d'ionicté, on obtient 22%, conclure.

Exercice 4 : Acide propiolique – hybridation, liaisons intra et intermoléculaires (8 points)

Nous étudions dans cet exercice l'acide propiolique de formule HC≡CCO₂H.

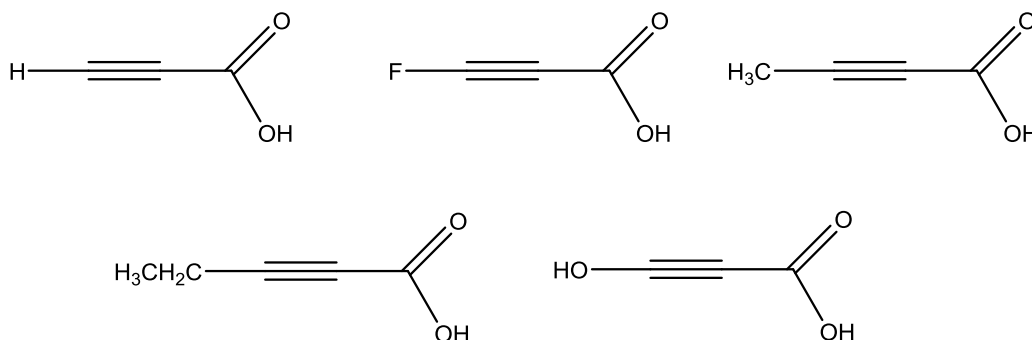
1. Déterminer en plus de la fonction acide carboxylique, la/les autre(s) fonction(s) présente(s) dans cette molécule ?

2. Indiquer l'état d'hybridation de chaque atome de carbone et d'oxygène.

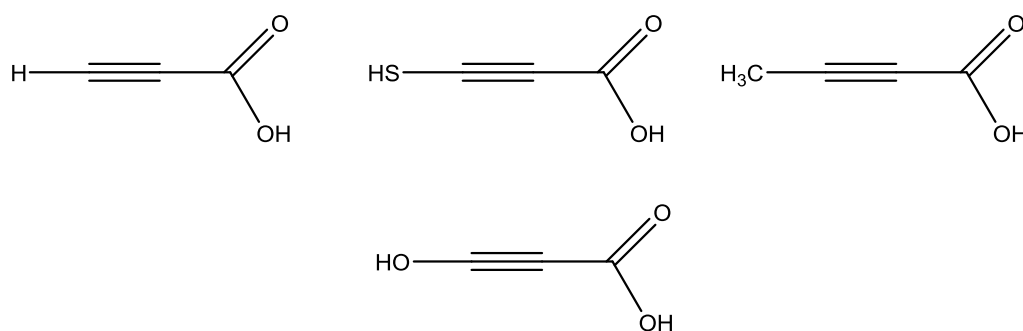
3. Représenter la molécule dans le modèle des orbitales hybridées.

4. Dans quel cas cette molécule (ne pas prendre en compte les DNL mais uniquement les atomes) peut-elle être plane ?

5. Classer par ordre d'acidité décroissante (ou pka croissants) les composés suivants issues de notre acide $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{H}$ ($\text{pka}(\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{H}) = 1.84$). Justifier.



6. Classer par ordre de températures d'ébullition croissantes cette nouvelle série de composés ($T_{\text{eb}} = \text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{H} = 102^\circ$). Justifier.



Données :

$\chi_{\text{H}} = 2.2$; $\chi_{\text{C}} = 2.55$; $\chi_{\text{S}} = 2.58$; $\chi_{\text{O}} = 3.44$; $\chi_{\text{I}} = 2.66$; $\chi_{\text{Br}} = 2.96$; $\chi_{\text{Cl}} = 3.16$; $\chi_{\text{F}} = 3.98$.

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

GROUPE		PÉRIODE																	
1 IA																		18 VIIIA	
1																		2	
H 1,008 HYDROGÈNE																		He 4,0026 HÉLIUM	
2																		10	
3																		18	
Li 6,94 LITHIUM																		Ne 20,180 NÉON	
4																		8	
5																		16	
6																		8	
7																		16	
8																		8	
9																		16	
10																		8	
11																		16	
12																		8	
13																		16	
14																		8	
15																		16	
16																		8	
17																		16	
18																		8	
19																		16	
20																		8	
21																		16	
22																		8	
23																		16	
24																		8	
25																		16	
26																		8	
27																		16	
28																		8	
29																		16	
30																		8	
31																		16	
32																		8	
33																		16	
34																		8	
35																		16	
36																		8	
37																		16	
38																		8	
39																		16	
40																		8	
41																		16	
42																		8	
43																		16	
44																		8	
45																		16	
46																		8	
47																		16	
48																		8	
49																		16	
50																		8	
51																		16	
52																		8	
53																		16	
54																		8	
55																		16	
56																		8	
57-71																		16	
72																		8	
73																		16	
74																		8	
75																		16	
76																		8	
77																		16	
78																		8	
79																		16	
80																		8	
81																		16	
82																		8	
83																		16	
84																		8	
85																		16	
86																		8	
87																		16	
88																		8	
89																		16	
90																		8	
91																		16	
92																		8	
93																		16	
94																		8	
95																		16	
96																		8	
97																		16	
98																		8	
99																		16	
100																		8	
101																		16	
102																		8	
103																		16	

MASSÉ ATOMIQUE RELATIVE (1)

GROUPE IUPAC

NOMBRE ATOMIQUE

SYMBOLE

NOM DE L'ÉLÉMENT

ÉTAT PHYSIQUE (25 °C; 101 kPa)

Ne - gaz
Fe - solide
Hg - liquide
Tc - synthétique

- Métaux
- Métaux alcalins
- Métaux alcalino-terreux
- Métaux de transition
- Lanthanides
- Actinides
- Métalloïdes
- Non-métaux
- Chalcogènes
- Halogènes
- Gaz nobles



(1) Atomic weights of the elements 2013, Pure Appl. Chem., 88, 265-291 (2016)